

⑫ 公開特許公報(A)

平1-103914

⑤ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ③ 公開 平成1年(1989)4月21日
C 01 B 33/24 1 0 1 6750-4G
// B 01 J 20/10 A-6939-4G
21/16 Z-8618-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

④ 発明の名称 合成ケイ酸カルシウム水和物

① 特 願 昭62-258361

② 出 願 昭62(1987)10月15日

特許法第30条第1項適用 昭和62年5月1日 石膏石灰学会発行の「石膏と石灰」において発表

⑦ 発 明 者 坂 井 悦 郎 千葉県市川市東大和田2-5-1-503
⑦ 発 明 者 小 野 啓 一 東京都町田市森野5-25-18
⑦ 発 明 者 大 門 正 機 東京都町田市つくし野1-5-3
⑦ 発 明 者 浅 賀 喜 与 志 東京都葛飾区堀切3-30-8
⑦ 発 明 者 蓑 巖 神奈川県鎌倉市山の内931
① 出 願 人 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
④ 代 理 人 弁理士 鈴木 定子

明 細 書

1. 発明の名称

合成ケイ酸カルシウム水和物

2. 特許請求の範囲

非晶質二酸化ケイ素を主成分とする微細粒子、水酸化カルシウム及び水を主成分とする混練物を反応させて得られた、比表面積が100 ml/g以上の合成ケイ酸カルシウム水和物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は合成ケイ酸カルシウム水和物、特に比表面積が大きく、成形助剤、増粘剤、触媒担体、吸着剤、充填材などとして使用される合成ケイ酸カルシウム水和物に関する。

(従来の技術)

従来、上記用途を目的とした合成ケイ酸カルシウム水和物としては、ジャイロライト型ケイ酸カルシウム水和物が市販されている。これはケイ酸ナトリウムなどの水溶性ケイ酸塩と塩化カルシウムなどの水溶性カルシウム塩を出発原料として水

熱合成により製造されている(特開昭54-93698号公報)。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、特開昭54-93698号公報の方法は150~250℃の温度でオートクレーブを用いて9~23 Kg/cm²の水蒸気圧下で得られるものであって、このような方法は現実の実施に際し、操作や装置が複雑となり大量生産が困難であった。

そこで、加圧を必要とせず、常温或いはわずかな加熱で容易に製造できる微細な合成ケイ酸カルシウム水和物が求められていた。

(問題解決の手段)

本発明は上記問題の解決を目的とし、その構成は、非晶質二酸化ケイ素を主成分とする微細粒子、水酸化カルシウム及び水を主成分とする混練物を反応させて得られた合成ケイ酸カルシウム水和物であって、その比表面積が100 ml/g以上であることを特徴とする。

本発明に用いる非晶質二酸化ケイ素を主成分とする微細粒子は、フェロシリコンや金属シリコン

なお、使用したシリカフェームはシリカ含有量約90%で、そのうち非晶質部分以外に約3%の石英を含んでいた。またシリカ以外の構成成分は約3%の Fe_2O_3 と約2.8%のカーボンであった。

第 1 表

原 料		生 成 物		
組成比 (重量比)		CaO/SiO ₂ モル比	CaO/SiO ₂ モル比	比表面 m ² /g
Ca(OH) ₂	シリカフェーム			
2	1	1.6	1.5	45
1	1	0.8	0.9	45
1	1.5	0.6	0.75	110
1	2	0.4	0.6	158

第 2 表

原 料		生 成 物		
組成比 (重量比)		CaO/SiO ₂ モル比	CaO/SiO ₂ モル比	比表面 m ² /g
Ca(OH) ₂	シリカフェーム			
2	1	1.6	1.5	95
1	1	0.8	0.9	55
1	2	0.4	0.6	175

(発明の効果)

本発明により常温、常圧で単にペースト状に混練放置するのみで比表面積の大きい合成ケイ酸カルシウム水和物が得られる。

特許出願人 電気化学工業株式会社

代理人 弁理士 鈴木 定子

<p>89-161597/22 E33 J04 L02 DENKI KAGAKU KOGYO KK 15.10.87-JP-258361 (27.04.89) B01j-20/10 B01j-21/16 C01b-33/24 Synthesised calcium silicate hydrate used as moulding aid - obt'd. by reacting fine particles contg. amorphous silicon dioxide and kneaded prod. contg. calcium hydroxide and water C89-071607</p>	<p>EIED 15.10.87 *JO 1103-914-A E(31-P58) J(1-D1, 1-E3C, 4-E3) L(2-A2)</p>
<p>Synthesised silicate hydrate is obt'd. by reacting fine particles contg. amorphous silicon dioxide as main component and a kneaded prod. contg. calcium hydroxide and water as the main components. The produced synthesised calcium silicate has specific surface area of at least 100 m²/g. The fine particles contg. amorphous silicon dioxide are pref. silica dust (silica fume) or siliceous dust having the ave. particle size of around 0.1 microns. USE/ADVANTAGE .. Synthesised calcium silicate having big specific surface area can be obt'd. by simply kneading the mixt. at normal temp. and normal pressure into paste condition and leaving it. The produced synthesised calcium silicate hydrate is useful as a moulding aid, a thickener, a catalyst support, an adsorbent and a filler. (3pp Dwg.No. 0/1)</p>	

⑫ 公開特許公報(A) 平1-103914

⑤ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 平成1年(1989)4月21日
 C 01 B 33/24 1 0 1 6750-4G
 // B 01 J 20/10 A-6939-4G
 21/16 Z-8618-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑥ 発明の名称 合成ケイ酸カルシウム水和物

⑦ 特 願 昭62-258361

⑧ 出 願 昭62(1987)10月15日

特許法第30条第1項適用 昭和62年5月1日 石膏石灰学会発行の「石膏と石灰」において発表

⑨ 発 明 者 坂 井 悦 郎 千葉県市川市東和田2-5-1-503
 ⑩ 発 明 者 小 野 啓 一 東京都町田市森野5-25-18
 ⑪ 発 明 者 大 門 正 機 東京都町田市つくし野1-5-3
 ⑫ 発 明 者 浅 賀 喜 与 志 東京都葛飾区堀切3-30-8
 ⑬ 発 明 者 薮 巖 神奈川県鎌倉市山の内931
 ⑭ 出 願 人 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
 ⑮ 代 理 人 弁理士 鈴木 定子

明 細 書

1. 発明の名称

合成ケイ酸カルシウム水和物

2. 特許請求の範囲

非晶質二酸化ケイ素を主成分とする微細粒子、水酸化カルシウム及び水を主成分とする混練物を反応させて得られた、比表面積が100 m²/g以上の合成ケイ酸カルシウム水和物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は合成ケイ酸カルシウム水和物、特に比表面積が大きく、成形助剤、増粘剤、触媒担体、吸着剤、充填材などとして使用される合成ケイ酸カルシウム水和物に関する。

(従来の技術)

従来、上記用途を目的とした合成ケイ酸カルシウム水和物としては、ジャイロライト型ケイ酸カルシウム水和物が市販されている。これはケイ酸ナトリウムなどの水溶性ケイ酸塩と塩化カルシウムなどの水溶性カルシウム塩を出発原料として水

熱合成により製造されている(特開昭54-93698号公報)。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、特開昭54-93698号公報の方法は150~250℃の温度でオートクレーブを用いて9~23 Kg/cm²の水蒸気圧下で得られるものであって、このような方法は現実の実施に際し、操作や装置が複雑となり大量生産が困難であった。

そこで、加圧を必要とせず、常温或いはわずかな加熱で容易に製造できる微細な合成ケイ酸カルシウム水和物が求められていた。

(問題解決の手段)

本発明は上記問題の解決を目的とし、その構成は、非晶質二酸化ケイ素を主成分とする微細粒子、水酸化カルシウム及び水を主成分とする混練物を反応させて得られた合成ケイ酸カルシウム水和物であって、その比表面積が100 m²/g以上であることを特徴とする。

本発明に用いる非晶質二酸化ケイ素を主成分とする微細粒子は、フェロシリコンや金属シリコン

の副生物の平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 程度の球状粒子であるシリカダスト（シリカフューム）やシリカ質ダストが好適であり、シリカゲル、シリカガラス、オパール質珪石などを微粉砕（通常は分級も組合わせる）して得られる微細粒子も使用できる。非晶質二酸化ケイ素を主成分とする微細粒子は、セメント系の水和反応においてその反応が早く、また、セメントの水和過程で生成する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を消費する。

上記したように非晶質二酸化ケイ素はセメントの水和過程で生成する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とも速やかに反応するから、水酸化カルシウムは、市販の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は勿論、水の存在下で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生成する物質、例えば生石灰、セメント或いはカーバイト等も水酸化カルシウム源として使用される。その粒径は非晶質二酸化ケイ素に比べてそれほど小さくなくともよい。

反応を進行させるにあたっては、非晶質二酸化ケイ素を主成分とする微細粒子に水酸化カルシウム及び／又は水の存在下で水酸化カルシウムを生

成する物質を配合して出発組成とし、水と混練してペーストとするか或いは粉体混合した後水を加えてスラリーとすればよい。反応は $20\sim 70^\circ\text{C}$ に $1\sim 40$ 日放置することにより完結する。一般に温度が高い程反応時間が短縮される。さらに、これに高温高圧処理、高温処理を行うことも可能である。特にその場合は合成が目的ではなく、例えば殺菌という面でオートクレーブ処理を行うことが多い。

この反応で生成する水和物はすべてケイ酸カルシウム水和物であり、その CaO/SiO_2 モル比は原料の配合比により決まり、原料組成が重量比で $1:2\sim 2:1$ であれば、その範囲は $0.6\sim 1.5$ である。

得られる合成ケイ酸カルシウム水和物は非常に小さく、原料の CaO/SiO_2 モル比が 0.6 の場合には、得られる水和物の比表面積は $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上に達した。非晶質二酸化ケイ素を主成分とする微細粒子がシリカフュームの場合、水酸化カルシウム：シリカフュームが重量比で $1:2$ の

試料では反応温度 20°C でないし 40°C の場合には $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上に達した。一般に、反応の進行と共に比表面積は更に増大する。

測定方法を非晶質二酸化ケイ素としてシリカフュームを使用した場合を例にして説明する。

試料は所定の期間水和した後、アセトンで水和を停止し、 -50°C の水蒸気圧下で1週間以上乾燥したものを使用した。

水和物の同定はX線回折で行った。強熱減量は 1000°C 、1時間で測定し、未反応の水酸化カルシウムの測定はDSC法によった。測定条件は以下の通りである。試料量： $10\sim 20\text{ mg}$ 、昇温速度： $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、雰囲気： N_2 gas $100\text{ ml}/\text{min}$ 。

未反応シリカフューム量は、未反応石英の定量法である塩酸及び炭酸ナトリウムによる選択溶解法に準じて、以下の方法で行った。

内容積 50 ml のテフロン製遠心分離管に試料を約 0.5 g 入れ、正しく秤量した後、 2 N 塩酸 40 ml を加える。これを 50°C 湯浴中で時々ガラス棒で

攪拌しながら、約15分間保持した後、 6000 RPM 以上の回転数で10分程度遠心分離を行う。上澄液を捨て温水で1回洗浄して、さきと同様の条件で遠心分離し上澄液を捨てる。つぎに 5% 炭酸ナトリウム溶液 40 ml を加え、 70°C 湯浴中でときどきガラス棒で攪拌しながら約20分間保持した後、遠心分離、温水洗浄をさきと同様に行う。これを 165°C で乾燥した後、重量を測定する。シリカフュームにこの方法を適用すると、塩酸処理で約 5% 、炭酸ナトリウム処理で約 10% が溶解した。各水和試料の測定結果は 15% のシリカフュームが溶解するとして補正した。

比表面積は N_2 吸着法で測定した。

（実施例）

シリカフュームと試薬水酸化カルシウム（粒径 1μ 以下）を第1表の組成比で充分混練後、水と固体の比率が 1.5 となるようにペーストを作成し、ポリプロピレン製試験管に入れて密封し、 20°C で発生した場合の結果を第1表に示した。また、 40°C で発生した場合の結果を第2表に示した。

なお、使用したシリカフュームはシリカ含有量約90%で、そのうち非晶質部分以外に約3%の石英を含んでいた。またシリカ以外の構成成分は約3%の Fe_2O_3 と約2.8%のカーボンであった。

第 1 表

原 料		生 成 物		
組成比 (重量比)		CaO/SiO ₂ モル比	CaO/SiO ₂ モル比	比表面 m ² /g
Ca(OH) ₂	シリカフューム			
2	1	1.6	1.5	45
1	1	0.8	0.9	45
1	1.5	0.6	0.75	110
1	2	0.4	0.6	158

第 2 表

原 料		生 成 物		
組成比 (重量比)		CaO/SiO ₂ モル比	CaO/SiO ₂ モル比	比表面 m ² /g
Ca(OH) ₂	シリカフューム			
2	1	1.6	1.5	95
1	1	0.8	0.9	55
1	2	0.4	0.6	175

〔発明の効果〕

本発明により常温、常圧で単にペースト状に混練放置するのみで比表面積の大きい合成ケイ酸カルシウム水和物が得られる。

特許出願人 電気化学工業株式会社

代理人 弁理士 鈴木 定子